

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08134435  
PUBLICATION DATE : 28-05-96

APPLICATION DATE : 07-11-94  
APPLICATION NUMBER : 06272761

APPLICANT : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD;

INVENTOR : NITTA SHIGENAO;

INT.CL. : C09K 3/14 H01L 21/304

TITLE : ABRASIVE AND METHOD FOR POLISHING

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an abrasive which is used in a process for producing a semiconductor device and can simultaneously achieve a very high polishing rate, an excellent polishing accuracy, and a good surface state by using cerium oxide having a specified average particle size.

CONSTITUTION: This abrasive comprises cerium oxide having an average particle size of 0.1 $\mu$ m or lower and is used in a process for producing a semiconductor device. Here the term 'particle size' means the primary particle size determined with a scanning electron microscope. Cerium oxide used is pref. spherical and has a purity of 99.5% or higher in term of CeO<sub>2</sub>. Cerium oxide is produced from high-purity cerium carbonate, hydroxide, or oxalate as the raw material and through the steps of purification, baking, and pulverizing. The abrasive is used as a slurry with a concn. of 5-300g/l, pref. in pure water. Polishing is pref. followed by washing with an acid soln. contg. hydrogen peroxide.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134435

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/14	5 5 0 D			
H 0 1 L 21/304	3 2 1 P			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-272761	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月7日	(72) 発明者	塙 健三 埼玉県上尾市原市1380-1 A-404
		(72) 発明者	植田 成生 埼玉県北足立郡吹上町富士見4-12-25
		(72) 発明者	新田 茂直 埼玉県上尾市原市1419-1
		(74) 代理人	弁理士 山下 穰平

(54) 【発明の名称】 研磨材及び研磨方法

(57) 【要約】

【構成】 平均粒径0.1  $\mu$ m以下の酸化セリウムからなる、半導体デバイスの製造工程で用いるための研磨材、該研磨材を5~300 g/lの濃度で含有するスラリーを用いて半導体デバイスの製造工程にて研磨する研磨方法、及び該研磨工程の後に過酸化水素含有酸溶液で洗浄する研磨方法。

【効果】 本発明の研磨材を用いることにより、極めて良好な研磨速度、研磨加工精度及び表面状態を同時に達成できる。

BEST AVAILABLE COPY

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化セリウムからなることを特徴とする半導体デバイスの製造工程で用いるための研磨材。

【請求項2】 酸化セリウムの純度が $99.5\%$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の研磨材。

【請求項3】 半導体デバイスの製造工程における研磨方法において、請求項1又は2記載の研磨材を $5\sim 30\text{g/l}$ の濃度で含有するスラリーを用いて研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項4】 半導体デバイスの製造工程における研磨方法において、請求項1又は2記載の研磨材を $5\sim 30\text{g/l}$ の濃度で含有するスラリーを用いて研磨し、次いで過酸化水素含有酸溶液で洗浄することを特徴とする研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体デバイスの製造工程で用いるための研磨材及び研磨方法に関する。より詳しくは特定の酸化セリウムを用いる研磨材及び研磨方法

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの集積度が $16\text{MB}$ 、 $64\text{MB}$ とアップしており、その設計ルールがラインピッチ $0.35\mu\text{m}$ 以下を採用する方向で進展しており、その露光機の光源に $i$ 線等の短波長帯を使用し且つ多層配線構造を採用するためには、露光機の焦点深度不足を補うために半導体デバイス製造の中間工程でデバイス表面を平坦に加工する必要がある。

【0003】この平坦化加工の方法については、層間絶縁膜であるシリカを表面に均等に塗布する方法としてのエッチバック法やリフロー法と、メカノケミカル研磨法

【一般にCMP (Chemical-Mechanical-Polishing) 法と称されている】を利用し、層間絶縁膜を均等な厚みになるように研磨加工する方法とが検討されている。半導体デバイス製造の中間工程でCMP法を採用するためには、高度な研磨加工機の開発、研磨加工システムのクリーン化、研磨加工後の洗浄方法等の解決すべき重要な技術課題があるが、研磨加工精度や、粗度が小さく傷のない良好な表面状態は勿論研磨加工速度（処理速度）も重要な要素である。特に、大量生産プロセスである半導体デバイスのメモリー製造工程に採用するためには研磨加工速度は最重要課題である。研磨加工速度を向上させるためには、一般的に、研磨機の研磨加工圧力及び／又は回転速度を高くしたり、研磨布を柔らかくしたりしているが、いずれも研磨加工精度を低下させる要因となる。従って、研磨加工精度を低下させることなく研磨加工速度を上げるためには研磨材を改良する事が最善である。

【0004】現在工業的に実施されているCMP法とし

(2)

特開平8-134435

2

ては、(1)酸化セリウムを主成分とした研磨材を用いる方法、(2)コロイダルシリカ等のシリカ研磨材を用いる方法、(3)電気化学作用を利用する方法がある。

【0005】上記(1)の方法はガラスを研磨加工する場合に有力な方法である。この方法では酸化セリウムとガラス中のシリカとが固相反応し、メカノケミカル研磨を達成している。しかしながら、一般に、酸化セリウム研磨材はモナズ石、バストネサイト等の天然鉱物を焼成、粉碎処理して製造されており、酸化セリウム単体の高純度品で研磨能力の高い物はない。しかしながら、半導体デバイスの製造工程で用いるためには、汚染防止の意味で高純度品であることが必要であり、特に歩留り低下の原因となる $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 等のアルカリ金属イオン、 $\alpha$ 線の発生源になりうる放射線元素については皆無にすることが望ましい。

【0006】特開平6-216096号公報には、天然鉱物をベースとする酸化セリウム研磨材を用いてもデバイス製造工程に悪影響を及ぼすことがないことが実証されたと記載されているが、天然鉱物における組成の変動は大きく、またその組成をコントロールすることができないため、研磨材のロットが変わる都度、デバイス製造工程に悪影響を及ぼすかどうかを確認して悪影響のないロットを選別する必要がある、実際的でない。

【0007】上記(2)及び(3)の方法は用いる微粉が被研磨加工物に比べて硬度が高く、研磨加工表面にダメージを生じやすい。また、研磨加工速度を確保し、生じたダメージを取り除くためには、研磨液にエッチング作用を持たせる必要がある。そのため、研磨液のアルカリ度又は酸性度を著しく高くして対応している。しかし、CMPプロセスにおいては、このような研磨液に起因する汚染によって数%の歩留り低下をきたしている。また、強酸性、強アルカリ性の研磨液を取扱う場合には研磨加工機及び附帯設備は耐酸性、耐アルカリ性等の耐久性を持たなければならないし、作業環境についても危険が伴う。また、上記(2)の方法はシリカの層間絶縁膜をシリカを主成分とする研磨材で研磨加工するので、その研磨加工速度は非常に低くなる。現在採用されているCMP法においては、シリコンウエハーの仕上げ研磨に用いられているシリカ系の研磨材の内、 $\text{Na}$ 等の不純物の含量の少ないフュームドシリカを用い、研磨加工速度を上げるために、アルカリ金属を含有しない成分、例えばアンモニア等で $\text{pH}$ 調整するように工夫された特殊な研磨液及び研磨布との組合せで実施されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、半導体デバイスの製造工程で汚染をもたらすような物質を含有せず、現在使用されているシリカ系の研磨材と同等の良好な表面状態、加工精度であって、シリカ系の研磨材よりも高速な研磨速度を達成できる研磨材、研磨方法の開発が望まれており、その開発が本発明の目的である。

3

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、半導体デバイスの製造工程において特定の平均粒径をもつ酸化セリウムを用いることにより、所望の研磨材、研磨方法が得られることを見出し、本発明を完成した。即ち、半導体デバイスの製造工程で用いるための本発明の研磨材は、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の酸化セリウムからなることを特徴とする。

【0010】また、本発明の研磨方法は、半導体デバイスの製造工程における研磨方法において、上記の特定の研磨材を $5\sim 300\text{g/l}$ の濃度で含有するスラリーを用いて研磨することを特徴とする。更に、本発明の研磨方法は、半導体デバイスの製造工程における研磨方法において、上記の特定の研磨材を $5\sim 300\text{g/l}$ の濃度で含有するスラリーを用いて研磨し、次いで過酸化水素含有酸溶液で洗浄することを特徴とする。

【0011】以下に本発明について具体的に説明する。本発明の研磨材においては酸化セリウムは、半導体デバイスの製造工程で汚染の問題を引き起こさないように、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 等のアルカリ金属イオンや $\alpha$ 線の発生源になりうる放射線元素等の不純物を含有しないように高純度化されたものである必要がある。

【0012】従来の研磨加工においては、研磨速度を大にするためには研磨材の粒度を大きくする必要があると考えられていた。これはダイヤモンドによる研磨加工に代表される、被研磨加工物よりも硬度の高い研磨材を用いた所謂メカノ作用（機械的な除去作用）による研磨加工に立脚するものである。また、汎用の酸化セリウムを用いた研磨加工においても、研磨材の粒度を微細にすると研磨加工速度が低下するが、これまでは研磨材の粒度をせいぜい $0.4\mu\text{m}$ 程度にまでしか微細化していないためにメカノ作用が主流な領域であったと考えられる。これに対して、本発明の研磨材はメカノケミカル作用に立脚するものであり、研磨材は微細である必要がある。

【0013】本発明の研磨材においては、酸化セリウムの平均粒径は被研磨加工物表面の研磨精度、表面状態、並びに被研磨加工物表面との反応速度（従って研磨速度）等に影響を及ぼす。従って、 $\text{SiO}_2$ 研磨材と同等の研磨精度、表面状態を保ちながら、より速い研磨速度を得るためには酸化セリウムの平均粒径を $0.1\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。一方、汎用の酸化セリウム研磨材等の平均粒径の大きな酸化セリウム研磨材では固液の分離が起こり易く、使用時に攪拌を上手に行わないと固形分である研磨材が研磨機に均一な濃度で供給されないため加工精度が低下することになる。しかし、酸化セリウムを微細化することによって、固形分が沈降、分離しにくい均一な濃度のスラリーを得ることができ、このことにより研磨加工精度を向上させることができる。なお、ここで言う粒径はSEM（走査型電子顕微鏡）で測定し

(3)

特開平8-134435

4

た一次粒径である。また、酸化セリウムが球形であることが好ましい。

【0014】このような高純度の酸化セリウムは高純度の炭酸セリウム、高純度の水酸化セリウム又は高純度のシュウ酸セリウムを原料とし、精製、焼成、粉碎工程を経て調製される。本発明においては、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 等のアルカリ金属イオンや $\alpha$ 線の発生源になりうる放射線元素等の不純物を含有しないように高純度化された酸化セリウム、理論的には100%に近い純度のものが好ましいが、上記のような製造方法で高純度酸化セリウムを製造する場合には、不純物として水分、 $\text{CO}_2$ 等の灼熱減量成分や微量の希土類元素酸化物が付着しているので、 $\text{CeO}_2$ 換算で99.5%以上の純度であれば、充分に使用可能である。

【0015】半導体デバイスの製造工程において本発明の研磨材を用いて研磨する場合には上記の特定の研磨材を $5\sim 300\text{g/l}$ の濃度で含有するスラリー（好ましくは金属イオンの少ない中性スラリー、即ち、酸やアルカリを用いないもの）を用いて研磨する。研磨材濃度が $5\text{g/l}$ 未満の場合には研磨速度が遅くなり、またキズが発生し表面状態も低下する。研磨材濃度が $300\text{g/l}$ を超えると、スラリー濃度が高くなりすぎることによってスラリーの供給が不均一になり、安定な研磨速度を維持することができない。

【0016】本発明で用いるスラリーは純水を媒体とすることが好ましい。また、研磨布として発砲ポリウレタン又は特殊樹脂加工を施した不織布を用いることが好ましいが、これらに限定されるものではなく、要は要求される研磨加工精度と表面性状により決定される。上記のようにして研磨した後の被研磨加工物には酸化セリウムが付着しているので、これを洗浄除去する必要がある。種々の洗浄法が可能であるが、過酸化水素含有酸溶液は酸化セリウムを徐々に溶解することができるので、過酸化水素含有酸溶液で洗浄することが好ましい。この酸としては例えば塩酸、硝酸を用いることができる。このように洗浄した後、純水による通常のスクラブ洗浄を実施することにより残留している研磨材を大幅に減少させることができる。

【0017】

【実施例】CMPプロセスは、シリコンウエハー上にシリカ薄膜を形成した後、そのシリカ薄膜が平坦になるように研磨加工するプロセスである。このプロセスは高度なクリーンプロセスであり、研磨材の評価のためにシリカ薄膜を形成したシリコンウエハーを大量に入手することは極めて困難である。従って、以下の実施例においてはCMPプロセスにおけるシリカ薄膜に組成、硬度等、研磨加工評価に必要な特性が近似している熔融石英ガラスを加工対象物として用いた。また、研磨加工結果は絶対値として評価できないので、シリカ系研磨材の代表としてのコロイダルシリカを比較対象研磨材として用いて

(4)

特開平 8-134435

5

6

相対評価の指標とした。また、特開平 6-216096 号公報に記載の技術との比較のために汎用酸化セリウムについても評価した。

#### 【0018】実施例 1

被研磨物として、#2000 ダイヤベレットで前加工した 125mm×125mm×1.5mm の石英ガラス板を用い、研磨材としてそれぞれコロイダルシリカ、汎用酸化セリウム（商品名ミレーク、三井金属鉱業製）及び本発明の研磨材（CeO<sub>2</sub> 換算で 99.7% の純度）を単味でスラリー化したものを用いた。それぞれの研磨材のスラリー濃度及び平均粒度はコロイダルシリカの場合には 300g/l、0.12μm であり、汎用酸化セリウムの場合には 150g/l、2μm であり、本発明の研磨材の場合には 150g/l、0.02μm であった。図 1 に示す装置を用いて下記の条件下で研磨加工した：

研磨加工圧力 120g/cm<sup>2</sup>  
回転数 25rpm  
研磨液循環量 3リットル/分

\* 研磨加工時間 10分間  
研磨布 不織布タイプ

なお、図 1 において 1 は不織布製の研磨パッドであり、2 は被研磨物である石英ガラス板であり、3 は加圧シリンダーであり、4 は研磨プレートであり、5 は研磨材（スラリー）である。

【0019】各研磨材で研磨した被研磨物について、その隣接する 2 辺からそれぞれ 5mm の距離の位置にある点（全部で 4 点）と中心点との合計 5 点で研磨量（μm）をマイクロメーターで計測し、その 5 点の平均研磨速度（μm/分）及び研磨加工精度（μm）（10 分間研磨加工後のその 5 点の研磨加工量の最大値と最小値との差で表す。即ち、研磨加工の均等性を表す指標である）は表 1 に示す通りであった。また被研磨物の表面の状態を顕微鏡で観察し、傷の有無について調べ、傷なしを良好とし、僅かに傷の認められるものを若干悪いとした。その結果は表 1 に示す通りであった。

【0020】

【表 1】

	コロイダルシリカ	汎用酸化セリウム	本発明の研磨材
研磨速度	0.3	0.8	1.2
研磨加工精度	0.5	2.0	0.5
表面状態	良 好	良 好	良 好

#### 【0021】実施例 2

平均粒径がそれぞれ 1.2μm、0.1μm 及び 0.02μm である高純度酸化セリウムを 150g/l の濃度で含有するスラリーを用いた以外は実施例 1 と同様にして研磨加工し、実施例 1 と同様にして研磨量及び表面状態※

※を観察した。研磨速度（μm/分）、研磨加工精度（μm）及び表面状態は表 2 に示す通りであった。

【0022】

【表 2】

平均粒径（μm）	1.2	0.1	0.02
研磨速度	0.6	1.0	1.2
研磨加工精度	2.5	0.5	0.5
表面状態	若干悪い	良 好	良 好

#### 【0023】実施例 3

平均粒径が 0.02μm である高純度酸化セリウムのスラリー濃度がそれぞれ 300g/l、150g/l、50g/l、15g/l、5g/l 及び 1g/l であるスラリーを用いた以外は実施例 1 と同様にして研磨加工

し、実施例 1 と同様にして研磨量及び表面状態を観察した。研磨速度（μm/分）、研磨加工精度（μm）及び表面状態は表 3 に示す通りであった。

【0024】

【表 3】

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開平8-134435

スラリー濃度	300	150	50	15	5	1
研磨速度	1.1	1.2	0.80	0.60	0.40	0.16
研磨加工精度	1.0	0.5	0.5	0	0	0
表面状態	良好	良好	良好	良好	良好	若干悪い

【0025】実施例4

実施例1の方法で研磨加工した被研磨加工物を下記の方法で洗浄した。

方法1：純水を用いて3分間スクラブ洗浄した。

方法2：過酸化水素を1%含有する1N硝酸溶液（40\*10℃）に10分間浸漬した後、純水を用いて3分間スクラブ洗浄した。洗浄後に表面に残留している研磨材の個数（個/cm<sup>2</sup>）を光学顕微鏡で計数した。その結果は表4に示す通りであった。

	コロイダルシリカ	汎用酸化セリウム	本発明の研磨材
方法1	100	150	200
方法2	80	10	10

【0026】

【発明の効果】本発明の研磨材を用いることにより、極めて良好な研磨速度と研磨加工精度並びに極めて良好な表面状態を同時に達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた研磨加工装置の概略断面図である。

- 【符号の説明】
- 1 研磨パッド
- 2 被研磨物
- 3 加圧シリンダー
- 4 研磨プレート
- 5 研磨材（スラリー）

【図1】

